Über

γ-Lactone von Phenolsäuren.

Von

Dr. Gustav Cramer.

ÜBER γ-LACTONE

VON

PHENOLSÄUREN

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Gustav Cramer

aus Düsseldorf am Rhein.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

—

1897

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Im Jahre 1881 wurden die ersten Beobachtungen über Condensationsvorgänge zwischen Alkoholen und Phenolen von Liebmann [1] gemacht. Derselbe zeigte, dass z. B. Isobutylalkohol mit Phenol bei Gegenwart von entwässertem Zinkchlorid unter Bildung von p-Isobutylphenol [2] reagiert, ein Vorgang, den folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_4H_9OH + C_6H_5OH = C_4H_9 . C_6H_4OH + H_2O.$$

In demselben Jahre erschienen noch die Arbeiten von Nencki und Sieber [3] einerseits und von Michaël [4] andererseits über Condensationsvorgänge zwischen Säuren und Phenolen. Nencki und seine Mitarbeiter wiesen nach, dass Essigsäure mit Resorcin

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 1842; vgl. **15**, 150, 1991.

[2] Nach Senkowski (Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 2974) entsteht unter Umlagerung Tertiärbutylphenol.

[3] Journal für prakt. Chemie **23**, 147, 540; vgl. Nencki und Schmid, ebenda 546.

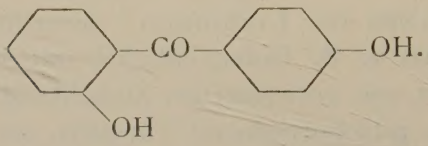
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 656; vgl. Amer. Journal **5**, 81.

bei Gegenwart von Zinkchlorid unter heftiger Reaktion ein m-Dioxyacetophenon gemäss folgender Gleichung liefert :

$$CH_3 . COOH + HC_6H_3(OH)_2 = H_2O +$$
$$CH_3 . CO . C_6H_3 \begin{matrix}(OH)_{(1)} \\ (OH)_{(3)}\end{matrix}.$$

Michaël erhielt durch Condensation der Salicylsäure mit Phenol 1-4'-Dioxybenzophenon, eine Reaktion, welche im Sinne folgender Gleichung verlief :

$$HO . C_6H_4 . COOH + HC_6H_4OH = H_2O +$$



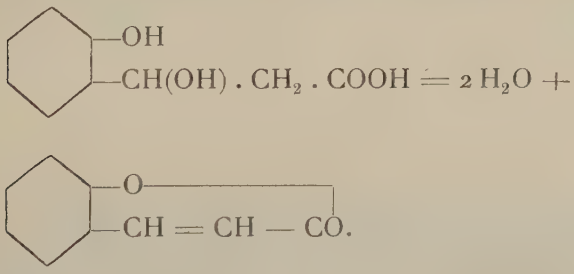
Im Jahre 1884 stellte H. v. Pechmann die ersten Versuche an, aliphatische Alkoholsäuren mit Phenolen zu kondensieren, indem er Aepfelsäure bei Gegenwart von concentrierter Schwefelsäure oder Chlorzink auf Phenole einwirken liess. Er zeigte, dass hierbei die Reaktion in 3 Phasen verläuft : Zunächst wurde die Aepfelsäure unter der Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure in Ameisensäure und den hypothetischen Halbaldehyd der Malonsäure gespalten :

$$\begin{matrix}CH(OH) . COOH \\ | \\ CH_2 . COOH\end{matrix} = CH_2O_2 + \begin{matrix}CHO \\ | \\ CH_2 - COOH.\end{matrix}$$

Dann vereinigte sich dieser Halbaldehyd in statu nascendi mit dem Phenol, indem der Aldehyd in o-Stellung zum Hydroxyl unter Bildung einer Oxyphenylmilchsäure in den Benzolkern eingriff:

$$C_6H_5OH + CHO \cdot CH_2 \cdot COOH =$$

Letztere wurde endlich unter Abspaltung von 2 Molecülen Wasser in Cumarin verwandelt:



Eine Condensation der Aepfelsäure als solcher war hierbei also nicht eingetreten; es hatte vielmehr erst die aus ihr entstehende Aldehydosäure auf das Phenol eingewirkt. Eine direkte Einwirkung der Aepfelsäure oder anderer aliphatischer oder aromatischer Alkoholsäuren auf Phenole wurde nicht beobachtet, bis im Jahre 1895 Bistrzycki und Flatau [1]

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 989; **30**, 124.

die Mandelsäure, $C_6H_5-CH<^{COOH}_{OH}$, eine aromatische Alkoholsäure, auf ihr Verhalten Phenolen gegenüber untersuchten.

Die Genannten wurden zu dieser Arbeit veranlasst durch Beobachtungen, welche Bistrzycki und Oehlert [1] bei der Einwirkung von Phtalaldehydsäuren (o-Aldehydobenzoësäure), auf Phenole gemacht hatten.

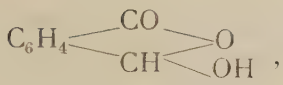
Es hatte sich bei letzterer Untersuchung herausgestellt, dass der Verlauf der Reaktion wesentlich durch die Concentration der als Condensationsmittel verwendeten Schwefelsäure bedingt wird. Bei Anwendung einer mehr als 73-procentigen Schwefelsäure reagieren die o-Aldehydobenzoësäure und die ihr ähnliche Opiansäure,

$$(CH_3O)_2C_6H_2<^{COOH}_{CHO},$$

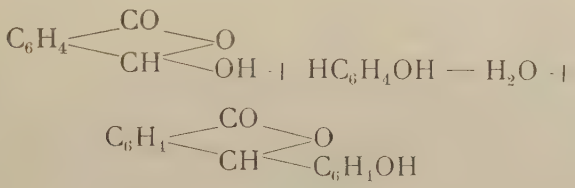
wie Aldehyde und liefern gefärbte Verbindungen; wurde jedoch eine Schwefelsäure von 73 % oder von geringerer Concentration verwendet, so ging die Phtalaldehydsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{CHO}$, zunächst in ihre desmotrope Form [2]

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **27,** 2632 und G. J. Oehlert, Inaug. Dissert. Berlin, 1893.

[2] Dass die o-Aldehydosäuren in einer desmotropen Form reagieren können, ist zuerst von Liebermann (Ber. **19,** 2284) an der Opiansäure und von Allendorf (Ber. **24,** 2351) an der Phtalaldehydsäure festgestellt worden. Vgl. auch Liebermann und Kleemann, Ber. **19,** 2288 und Bistrzycki ebenda **21,** 2521.



das α-Oxyphtalid, über und reagierte dann analog den Alkoholen unter Bildung von Oxyalphylphtaliden [1]:



Oxyphenylphtalid.

Das α-Oxyphtalid zeigt in seiner chemischen Struktur eine gewisse Aehnlichkeit mit der Mandelsäure:

Bistrzycki und Flatau untersuchten daher, ob auch die Mandelsäure mit Phenolen zu reagieren imstande sei, und zwar verwendeten sie auch hierbei als Condensationsmittel die 73-procentige Schwefelsäure, einmal, weil diese sich bei der Condensation von Phtalaldehydsäuren mit Phenolen als brauchbar bewährt hatte, besonders aber, weil bei Anwendung einer stärkeren Schwefelsäure zu fürchten war, dass

[1] Alphyle nennt Bamberger (Ber. **27**, 2583) die einwertigen Reste der Benzolhomologen, entsprechend der Bezeichnungsweise Alkyle.

die Mandelsäure, analog der Aepfelsäure (siehe oben) und allen α-Oxysäuren, unter Abspaltung von Ameisensäure in einen Aldehyd übergehen würde, also (ebensowenig wie die Aepfelsäure) direkt in Reaktion treten würde :

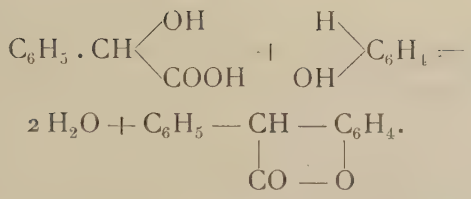
$$C_6H_5 . CHOH . COOH = C_6H_5CHO + HCOOH.$$

Die 73-procentige Schwefelsäure bewährte sich nun auch hier ganz vortrefflich. Mit ihrer Hülfe gelang es, aus Mandelsäure und Phenol einen Körper herzustellen, der, wie die Analyse lehrte, nach folgender Gleichung entstanden war :

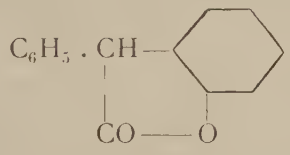
$$C_6H_5 . CHOH . COOH + C_6H_5OH = C_{14}H_{10}O_2 + 2\ H_2O.$$

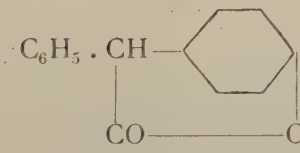
Was die Constitution dieser Verbindung anbetraf, so konnte sie leicht als Lacton erkannt werden. Sie war nämlich in kalter Sodalösung unlöslich, in Natronlauge dagegen leicht löslich und fiel aus der alkalischen Lösung durch Zusatz von Mineralsäuren nicht unverändert wieder aus, sondern in Form einer um die Elemente eines Molecüls Wasser reicheren Verbindung, d. h. der zugehörigen Phenolsäure, die leicht unter Wasserabspaltung in den Ausgangskörper wieder zurückging.

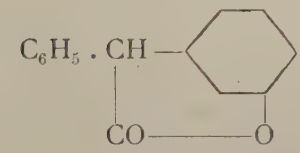
Bistrzycki und Flatau waren daher berechtigt, anzunehmen, dass die Condensation von Mandelsäure mit Phenol nach folgender Gleichung verlaufe :



Es hatte sich also ein Oxydiphenylessigsäurelacton, das innere Anhydrid einer der 3 möglichen, strukturisomeren Oxydiphenylessigsäuren, gebildet. Es handelte sich nun darum zu entscheiden, welche dieser 3 Säuren in Form ihres Lactons hier vorlag, d. h., ob dem Lacton die Formel

I.  oder

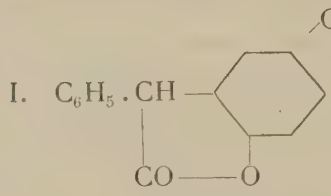
II.  oder

III.  zukäme.

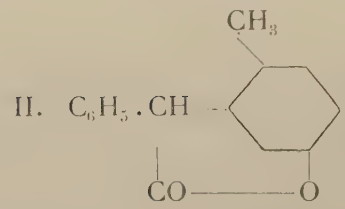
Die Formel III war ganz unwahrscheinlich, da der Eintritt eines Kohlenstoffatoms in die Metastellung zu einem Phenolhydroxyl ohne alle Analogie wäre.

Auch die Formel II war wenig wahrscheinlich,

da sie ein ε-Lacton vorstellen würde, einen bisher noch nicht beobachteten Typus. Weiter sprach gegen die Formel II der Umstand, dass es gelang, Mandelsäure mit p-Kresol zu einem Lacton zu condensieren, das dem aus Phenol im höchsten Grade ähnlich war. Jenes Lacton konnte aber nur entweder die Formel



oder



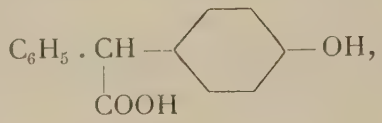
besitzen,

von welcher II aller Erfahrung nach (z. B. bei den ähnlichen Aldehydcondensationen) ganz ausgeschlossen war; dem p-Kresolderivat kam also unzweifelhaft die Formel I zu, weshalb für das entsprechende, ihm so ähnliche Phenolderivat die analoge Formel I mit höchster Wahrscheinlichkeit gefolgert werden musste.

War auch die Condensation von Mandelsäure mit p-Kresol ebenso leicht auszuführen, wie mit Phenol, so war doch die Ausbeute bei den beiden Condensationen sehr verschieden. Während die Condensation mit Phenol bei den ersten Versuchen nur

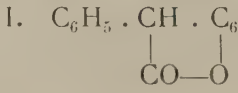
25 % der theoretischen Menge an reinem Lacton lieferte, erhielt man mit p-Kresol stets 50 %. Späterhin konnte allerdings die Ausbeute an reinem o-Oxydiphenylessigsäurelacton durch eine Verbesserung des Verfahrens, welche zu Beginn des experimentellen Teiles dieser Arbeit näher beschrieben werden soll, von 25 auf 39 % erhöht werden. Die grössere Ausbeute bei Anwendung des p-Kresols legte die Vermutung nahe, dass bei der Condensation mit Phenol ausser dem erhaltenen Lacton noch andere Verbindungen entstanden wären, bei denen die Carbinolgruppe der Mandelsäure in die para-Stellung zum Phenolhydroxyl in den Benzolkern eingegriffen hätte. Ein Versuch zeigte denn auch, dass die Sodalösung, welche zur Reinigung des rohen Condensationsproduktes angewendet worden war, das Natriumsalz einer Säure enthielt, welche sich neben dem Lacton gebildet hatte. Mit Salzsäure konnte diese Säure ausgefällt werden, während durch Essigsäure meist eine nur geringe ölige Ausscheidung erhalten wurde, ein Zeichen, dass hier eine starke Säure vorlag. Die Carboxylgruppe der Mandelsäure hatte sich also nicht an der Reaktion beteiligt. Es war, wie die Analyse der Substanz zeigte, nur ein Molecül Wasser aus den Componenten (Mandelsäure und Phenol) ausgetreten, offenbar so, dass das Carbinolhydroxyl der Mandelsäure mit dem in para-Stellung zum Phenolhydroxyl befindlichen Wasserstoffatom des Benzolkerns reagiert hatte. Ein Eingriff in die meta-Stellung kommt, wie schon erwähnt, aus Analogiegründen

nicht in Betracht, während der Eintritt in die ortho-Stellung zu dem bereits beschriebenen Lacton geführt hätte. Die erhaltene Säure konnte daher als p-Oxydiphenylessigsäure,

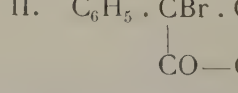


aufgefasst werden.

Bei der näheren Untersuchung des oben erwähnten o-Oxydiphenylessigsäurelactons und des Phenyl-p-Kresylessigsäurelactons zeigten nun Bistrzycki und Flatau ferner, dass jene mit Brom sehr leicht unter starker Bromwasserstoffentwicklung reagieren, wobei sich monobromierte Lactone bilden. Ueber den Ort der Bromsubstitution im Molecül des Lactons konnte von vornherein ein Zweifel bestehen: Entweder war das Bromatom in den Phenolrest eingetreten, so dass sich ein Körper von der Formel



gebildet hätte, oder das Wasserstoffatom der Methingruppe war gegen Brom ausgetauscht worden, wobei eine Verbindung von der Constitution



entstanden wäre. Die grosse Beweglichkeit und Aus-

tauschbarkeit des Bromatoms gegen die Aethoxygruppe beim Kochen mit 70-procentigem Alkohol liess dagegen keinen Zweifel, dass die Formel II die zutreffende ist. Bromatome, welche in Phenolresten stehen, besitzen keine derartige Leichtbeweglichkeit; dagegen musste ein Körper, der nach der Formel II constituiert ist, sein Bromatom leicht austauschen lassen. An ähnlich constituierten Verbindungen waren einige derartige Erfahrungen bereits gesammelt worden. So liefert z. B. das Diphenylbrommethan nach längerem Kochen mit Alkohol von 40° Bé. (spec. Gewicht 0,824) den Benzhydroläthyläther [1] nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CHBr + HOC_2H_5 = HBr + (C_6H_5)_2CHOC_2H_5.$$

In analoger Reaktion entsteht aus Triphenylchlormethan beim Kochen mit absolutem Alkohol der Triphenylcarbinoläthyläther [2], ein Vorgang, den folgende Gleichung veranschaulicht:

$$(C_6H_5)_3CCl + HOC_2H_5 = HCl + (C_6H_5)_3C \cdot OC_2H_5.$$

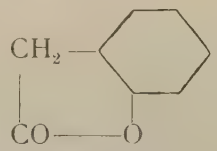
Auf Grund der Leichtbeweglichkeit des Bromatoms in den erwähnten bromierten Lactonen konnte man hoffen, durch Austausch des Broms gegen andere Radikale zu einer ganzen Reihe relativ einfacher Derivate der o-Oxydiphenylessigsäure, also des Diphenylmethans, zu gelangen, von denen einzelne sowohl als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen, als auch

[1] Friedel, Bahlson, Bull. **33**, 339.
[2] Hemilian, Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1208.

in stereochemischer Hinsicht eine gewisse Bedeutung zu erlangen versprachen.

Ferner durfte aber auch die Untersuchung der nicht bromierten Lactone Interesse beanspruchen, insofern in ihnen die leichtest zugänglichen Vertreter einer bisher noch nicht untersuchten Lactongruppe, der γ-Lactone von Phenolsäuren, vorliegen. Die γ-Lactone von Alkoholsäuren sind durch die trefflichen Arbeiten [1] Fittigs und seiner Schüler bereits eingehend studiert worden.

Auch das einfachste γ-Lacton einer Phenolsäure, das der o-Oxyphenylessigsäure,



ist von Baeyer und Fritsch [2] bereits dargestellt, aber noch gar nicht näher untersucht worden, weil es zu schwer zu erhalten ist. Die in Rede stehenden Lactone aus Mandelsäure und Phenolen lassen sich dagegen ganz leicht darstellen.

Die vorstehend angedeuteten Erwägungen veranlassten Herrn Professor Dr. Bistrzycki, mir die nähere Untersuchung des o-Oxydiphenylessigsäurelactons und seiner Homologen, sowie auch der entsprechenden Bromderivate zu übertragen.

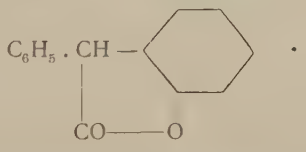
[1] Annalen, **256**, 147. **268**, 1. **216**, 56, 127. Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 201.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **17**, 974.

Experimenteller Teil.

Condensation von Mandelsäure mit Phenol.

o-Oxydiphenylessigsäurelacton,



Die Condensation von Mandelsäure mit Phenol wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Ein Gemisch von fünf Teilen fein zerriebener (racem.) Mandelsäure und 7 Teilen Phenol wurde in einem Kolben mit 20 Teilen einer 73-procentigen Schwefelsäure übergossen und auf dem Drahtnetz unter häufigem Umschütteln langsam erwärmt. Zunächst erhält man eine klare Lösung, welche sich beim Erhitzen über 100° trübt und eine Oelschicht abscheidet. Das Gemisch wird langsam auf 125° erhitzt, noch ungefähr 2 Minuten bei dieser Tempe-

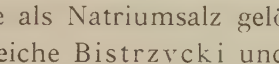
ratur erhalten und dann abgekühlt. Zu beachten ist, dass die Grenze von 125° nicht überschritten werden darf, da sonst sich Benzaldehyd bildet :

$$C_6H_5 . CHOH . COOH = C_6H_5CHO + \overbrace{HCOOH}^{\overbrace{CO + H_2O}},$$

welcher zu Nebenreaktionen Veranlassung geben könnte. Zu dem Kolbeninhalt wird nun eine etwa doppelt so grosse Gewichtsmenge Wasser hinzugesetzt, als man Schwefelsäure angewendet hatte. Hierbei und besonders bei nochmaligem starken Abkühlen verwandelt sich das Oel in eine zähe Masse, welche an den Wandungen des Kolbens anhaftet. Die schwefelsaure Lösung kann leicht abgegossen werden. Bei mehrtägigem Stehen krystallisieren aus dieser filtrierten Lösung ziemlich bedeutende Mengen der in der Einleitung besprochenen p-Oxydiphenylessigsäure in prachtvoller Form und in sofort sehr reinem Zustande aus. Die halbfeste Masse wird nun mit Wasser 1 bis 2 mal abgespült und in einem Porzellanmörser mit kalter koncentrierter Sodalösung durchgeknetet, wobei man jedoch einen grossen Ueberschuss an letzterer vermeide. Dabei verwandelt sich die Masse sehr bald in ein schwach rosa gefärbtes, schweres, krystallinisches Pulver, welches abgesaugt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion mit Wasser ausgewaschen wird. Das so erhaltene, fast reine o-Oxydiphenylessigsäurelacton krystallisiert aus Alkohol in feinen Prismen, welche bei 113-114° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 39 % der theoretisch möglichen.

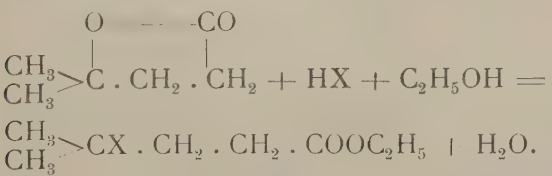
In der alkalischen (Soda-)Lösung bleibt die Hauptmenge der gleichzeitig entstandenen p-Oxydiphenylessigsäure als Natriumsalz gelöst. Ueber ihre Isolierung vergleiche Bistrzycki und Flatau, Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 124.

o-Oxydiphenylessigsäureäthylester,



Auf einige Lactone soll nach Angabe von Swarts [1] und anderen concentrierte Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure so einwirken, dass die Lactonbindung gelöst und Halogenwasserstoff aufgenommen wird unter Bildung der entsprechenden chlorierten Säureester.

Bredt [2] wies nach, dass die Reaktion bisweilen nur in absolut-alkoholischer Lösung eintritt, z. B. beim Isocapronsäurelacton. Den Verlauf der Reaktion veranschaulicht folgende Gleichung:

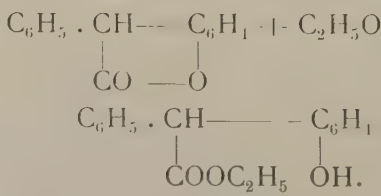


Hierdurch war der Beweis geliefert, dass Lactone

[1] Zeitschrift für Chemie **1867**, 651.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 514.

von Alkoholsäuren halogensubstituierte Säureester bilden können. Es schien daher angezeigt, zu untersuchen, wie sich die Lactone der Phenolsäuren den Halogenwasserstoffsäuren gegenüber verhalten. Zu diesem Zwecke wurde das o-Oxydiphenylessigsäurelacton in Aethylalkohol gelöst und unter starkem Abkühlen trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet.

Das Reaktionsgemisch, welches sich schwach gelb gefärbt hatte, wurde einige Zeit stehen gelassen, sodann der grösste Teil des Alkohols abgedampft und der Rest bis zur eben beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Es krystallisierte sehr bald ein Körper aus, der sich jedoch nach völligem Trocknen als chlorfrei erwies. Eine Addition von Salzsäure unter Bildung der halogensubstituierten Säure hatte also nicht stattgefunden. Die nähere Untersuchung, sowie die Analyse (s. u.) zeigte, dass in der Verbindung der o-Oxydiphenylessigsäureäthylester vorlag, welcher aus dem o-Oxydiphenylessigsäurelacton durch Addition von Alkohol entstanden war:



Dieser Ester ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol und ebenso in verdünnter Kalilauge, unlöslich in verdünnter Soda. Beim Ko-

chen mit verdünnter Kalilauge wurde er verseift zum Kalisalz der o-Oxydiphenylessigsäure, welche auf Zusatz von Salzsäure auskrystallisierte und am Schmelzpunkt und ihren Löslichkeitsverhältnissen erkannt wurde. Aus Benzol unter Zusatz von wenig Ligroïn umkrystallisiert, scheidet sich der Ester in sternförmig gruppierten Prismen aus, welche bei 104-106° schmelzen.

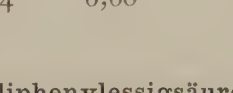
Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1993 g Substanz gaben
0,5463 g Kohlendioxyd und
0,1191 g Wasser.

II. 0,2148 g Substanz gaben
0,5885 g Kohlendioxyd und
0,1279 g Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$:
C	74,76	74,72	75,00 %
H	6,64	6,60	6,25 %

o-Oxydiphenylessigsäureamid,



Lactone sind, wie Fittig und seine Schüler [1] gezeigt haben, imstande, die Elemente des Ammoniaks

[1] Ann. **256**, 147.

zu addieren. Es wurde daher versucht, diese Addition auch bei dem vorliegenden Lacton auszuführen. Zu diesem Zwecke wurden 2 g o-Oxydiphenylessigsäurelacton mit 30 ccm einer kalten, etwa 35-procentigen wässrigen Ammoniaklösung übergossen und in der Kälte (am besten im Eisschrank) unter häufigem Umschütteln etwa drei Tage stehen gelassen. Nach kurzer Zeit konnte man bereits eine Einwirkung wahrnehmen, indem das anfangs schwere, krystallinische Pulver in einen leichten, flockigen Niederschlag überging. Er wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in 93-procentigem Alkohol bei etwa 60° gelöst, aus dem er nach vorsichtigem Zusatz einer geringen Menge warmen Wassers in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 161-162° ausfiel. Die Ausbeute betrug 1,9 g, also 88 % der theoretisch möglichen Menge. Der neue Körper erwies sich als leicht löslich in Alkohol [1], nur wenig löslich in heissem Benzol, schwer löslich in siedendem Wasser und in verdünnten Säuren.

Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2038 g Substanz gaben 12,5 ccm feuchten Stickstoff [2] bei 19,5° und 704 mm Barometerstand.

[1] Unter Alkohol schlechtweg ist hier und im folgenden stets solcher von 93 % (Gewichtsprocent) verstanden.

[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. XIII, 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Berlin, Springer,

Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:
N 6,50	6,17 %

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung wurde bei dem analogen, später beschriebenen Phenyl-p-Kresylessigsäureamid ausgeführt.

Wie sich aus der Analyse ergiebt, ist der Körper dadurch entstanden, dass das o-Oxydiphenylessigsäurelacton, analog den aliphatischen γ-Lactonen, die Elemente eines Molecüls Ammoniak addiert hat. Das entstandene Additionsprodukt spaltet äusserst leicht das Ammoniak wieder ab, ganz wie das Fittig[1] bei dem γ-Oxyvalerianamid, dem γ-Oxycapronamid und dem Phenyl-γ-oxybutyramid bereits gezeigt hat. Um zu erfahren, ob diese Abspaltung quantitativ vor sich geht, wurden 0,5237 g Substanz im Fraktionierkölbchen in einem Paraffinbade bis 180° erhitzt und das entweichende Ammoniak mit Hülfe eines trockenen Luftstromes in 10 ccm N.-Schwefelsäure geleitet. Zum Zurücktitrieren wurden verbraucht: 7,8 ccm N.-Kalilauge.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2 + NH_3$:
NH_3 7,14	7,49 %

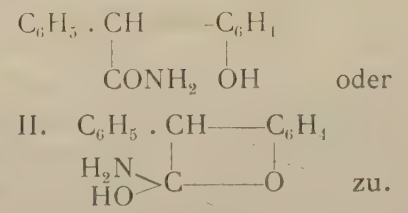
Das Ammoniak wurde also ganz quantitativ wieder abgespalten; der Rückstand erwies sich als

1886, entnommen. Der Barometerstand ist stets auf 0° reduciert angegeben.

[1] Ann. **256**, 147, vgl. Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 202.

o-Oxydiphenylessigsäurelacton. Der Körper zeigt also dieselben Eigenschaften, wie die bereits erwähnten, von Fittig und seinen Schülern dargestellten Additionsprodukte von Ammoniak an γ-Lactone.

Ueber die Constitution dieser Additionsprodukte kann man im Zweifel sein: Fittig[1] betrachtet sie als Säureamide, während Anschütz[2] sie als Analoga des Aldehydammoniaks auffasst. Dem vorliegenden Körper kommt also entweder die Formel



zu.

Man könnte glauben, dass die Entscheidung zwischen beiden Formeln durch die Verseifung der Verbindung leicht herbeizuführen sein müsse. Ein nach der Formel I konstituiertes Amid sollte beim Verseifen mit Mineralsäuren o-Oxydiphenylessigsäure liefern, während aus einem Körper der Formel II das unveränderte Lacton zu erwarten wäre.

Der Versuch ergab, dass das in Rede stehende Produkt beim Kochen mit starker Salzsäure (1,19) in das Lacton zurückging.

Dennoch kann diese Reaktion nicht zu gunsten

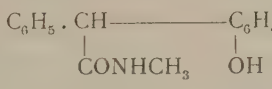
[1] Ann. **256**, 147.
[2] Ann. **259**, 143.

der Formel II geltend gemacht werden. Die Ammoniakabspaltung aus dem Additionsprodukt erfolgt nämlich so überaus leicht, wie schon der oben beschriebene quantitative Versuch zeigt, dass die kochende Salzsäure auch auf einen Körper der Formel I sehr wohl direkt ammoniakentziehend, nicht verseifend (d. h. zuerst wasseraddierend) gewirkt haben konnte.

In der That ergab sich, dass auch schon kalte, verdünnte Salzsäure innerhalb einiger Minuten das Additionsprodukt in das Lacton überführt. Dieses Verhalten lässt sich aber mit beiden Formeln gleich gut erklären.

An einer später zu beschreibenden, analogen Verbindung konnte jedoch eine Verseifung zur Säure durchgeführt werden, so dass auch für das vorliegende Ammoniakadditionsprodukt, wie überhaupt für die aus Ammoniak und γ-Lactonen entstehenden Verbindungen die Amid-Konstitution in hohem Grade wahrscheinlich geworden ist.

o-Oxydiphenylmethylacetamid,



Ein weiterer Versuch zur Darstellung eines Additionsproduktes des o-Oxydiphenylessigsäurelactons wurde mit Methylamin gemacht und zwar wurden auf 1 $^1/_2$ g o-Oxydiphenylessigsäurelacton 20 g einer

33-procentigen Methylaminlösung verwendet. Die Substanzen wurden in der gleichen Art wie zur Darstellung des eben beschriebenen Amids zusammengebracht. Schon nach kurzer Einwirkung bildete sich aus dem krystallinischen Pulver ein voluminöser Körper, der in Alkohol und in heissem Eisessig löslich war, dagegen nur wenig in heissem Benzol und unlöslich in Ligroïn. In Salzsäure war er ebenfalls unlöslich, in Natronlauge jedoch löste er sich schon in der Kälte. Der neue Körper, welcher in guter Ausbeute entstanden war, wurde in 60° warmem Alkohol gelöst, aus welchem er auf Zusatz einer geringen Menge warmen Wassers in sehr kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 180-182° auskrystallisierte. Nach dreitägigem Trocknen im Vacuum und dreistündigem Erhitzen auf 70° wurde constantes Gewicht erzielt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2137 g Substanz gaben
0,5838 g Kohlendioxyd und
0,1243 g Wasser.

II. 0,1983 g Substanz gaben 10,9 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 702,5 mm Barometerstand.

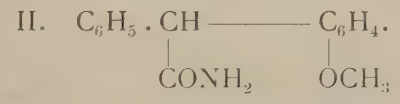
	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{15}NO_2$:
C	74,49	—	74,69 %
H	6,45	—	6,22 %
N	—	5,91	5,80 %

Wie die Analyse ergiebt, ist die vorliegende Ver-

bindung dadurch entstanden, dass sich Methylamin an das o-Oxydiphenylessigsäurelacton addiert hat.

Was die Constitution des Körpers anbetrifft, so müssen zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden: Entweder hat sich Methylamin an das Lacton so addiert, dass eine Verbindung von der Formel

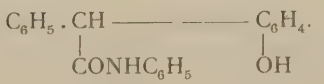
enstanden ist, oder, was allerdings nicht wahrscheinlich ist, die CH_3-Gruppe ist an den Sauerstoff der Phenolhydroxylgruppe getreten, während der Rest sich an die CO-Gruppe der Mandelsäure addiert hat:



Eine Entscheidung hierüber gestattete der Umstand, dass der Körper in verdünnter Kalilauge leicht löslich ist und aus dieser Lösung auf Zusatz von verdünnter Salzsäure unverändert ausfällt, ein Verhalten, welches nur einer Verbindung der Formel I, die eine unveränderte Hydroxylgruppe enthält, zukommen kann.

Die Beobachtung, dass die Verbindung aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder ausfällt, kann aufgefasst werden als eine Stütze für die Annahme, dass der Körper Amidnatur besitzt.

o-Oxydiphenylessigsäureanilid,



Ein dritter Versuch, ein Amin zu addieren, wurde mit einem aromatischen Amin, dem Anilin, angestellt: 2 g o-Oxydiphenylessigsäurelacton, welches schon in der Kälte in Anilin löslich ist, wurden mit überschüssigem Anilin kurze Zeit gekocht, dann abgekühlt. Zu dem dickölligen Reaktionsgemisch wurde etwas Wasser und zum Lösen des überschüssigen Anilins wenige Tropfen verdünnter Salzsäure hinzugefügt ; sodann wurde die wässrige Lösung abgegossen. Nach starkem Abkühlen und Zugabe von etwas absolutem Alkohol verwandelte sich das Oel in einen festen, weissen Körper, welcher sich als löslich erwies in Alkohol, heissem Benzol und heissem Eisessig, unlöslich in Aether und kalten verdünnten Säuren ; in verdünnter Natronlauge löste er sich dagegen leicht. Zur Reinigung für die Analyse wurde der Körper in Alkohol gelöst, aus dem er nach Zusatz einer geringen Menge warmen Wassers in glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkte 143-146° auskrystallisierte. Auch hier wurde wieder eine sehr gute Ausbeute erzielt.

Die während dreier Tage im Vacuum und bei 70° bis zu constantem Gewicht getrocknete Verbindung ergab folgende Zahlen :

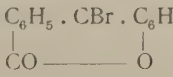
0,2120 g Substanz gaben
0,6152 g Kohlendioxyd und
0,1094 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{12}NO_2$:
C	79,15	79,20 %
H	5,73	5,61 %

Auch für diesen Körper konnte, analog dem o-Oxydiphenylmethylacetamid, die Constitutionsformel

dadurch bewiesen werden, dass derselbe in verdünnter Kalilauge leicht löslich war und auf Zusatz von Salzsäure unverändert wieder ausfiel.

o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton,



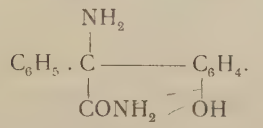
Nachdem so die Reaktionsverhältnisse zwischen dem o-Oxydiphenylessigsäurelacton und Ammoniak resp. Aminen festgestellt worden waren, schien es von Interesse, die gleiche Reaktion bei dem in der Einleitung bereits erwähnten o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton von Bistrzycki und Flatau zu untersuchen, da man erwarten durfte, hierbei nicht

nur eine Aufspaltung des Lactonringes, sondern auch einen Ersatz des Bromatoms durch die Aminogruppe herbeizuführen. Zu diesem Zwecke wurde das o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton dargestellt und zwar auf folgende Weise :

5 g o-Oxydiphenylessigsäurelacton wurden in 20 g Benzol gelöst und allmählich etwas mehr als die æquimoleculare Menge Brom, in der doppelten Gewichtsmenge Benzol gelöst, zugesetzt. Man erwärmt hierbei das Reaktionsgemisch in einem Wasserbade von ungefähr 50° und schüttelt es nach jedesmaligem Zusatz einer neuen Menge Brom so lange, bis die durch das Brom hervorgerufene Braunfärbung verschwunden ist. Von Anfang an bemerkt man eine starke Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen, während das Brom rasch aufgenommen wird. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass die braune Bromfärbung nicht mehr verschwindet. Das Gemisch bringt man nun in einer Glasschale in einen Vacuumexsiccator über Paraffin [1] und lässt das Benzol unter häufigem Zusatze von Ligroïn zum grössten Teil abdunsten. Zur Aufnahme des überschüssigen Broms stellt man zweckmässig noch ein Schälchen mit Natronkalk in den Exsiccator. Ist die Benzollösung hinreichend verdunstet, so krystallisiert das o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton in kleinen Tafeln aus, welche bei 70° schmelzen. Es wird auf diese Weise in fast quantitativer Ausbeute erhalten.

[1] Vgl. Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294.

o-Oxydiphenylaminoessigsäureamid
(o-Oxydiphenylglycocollamid),



2 g des auf die eben beschriebene Weise dargestellten o-Oxydiphenylbromessigsäurelactons wurden nun mit 40 ccm einer kalten, 35-procentigen wässrigen Ammoniaklösung versetzt und während einiger Tage im wohl verstopften Gefässe stehen gelassen. Die Einwirkung trat hier nicht so schnell ein, wie bei dem einfachen Lacton, weshalb das Reaktionsgemisch einige Zeit im Schüttelapparat[1] geschüttelt wurde. Nun verwandelte sich das vorher schwere, körnige Pulver sehr bald in einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher leicht löslich war in Alkohol, schwerer und erst beim Erwärmen in Benzol, unlöslich in Ligroïn und heissem Wasser. Erst bei Siedetemperatur löste er sich in verdünnter Sodalösung, sehr leicht dagegen und schon in der Kälte in verdünnter Salzsäure. Aus Benzol krystallisierte er in sehr feinen Krystallen, welche zwischen 150 und 151° unter Zersetzung schmelzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol war der Körper, welcher in befriedigender Ausbeute erhalten wurde, bromfrei

[1] Maull, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 1732.

und wurde im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet.

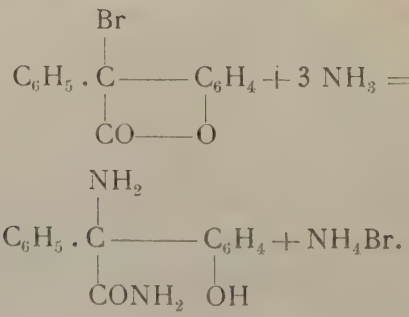
Die Analyse ergab folgende Zahlen :

I. 0,2126 g Substanz gaben
0,5417 g Kohlendioxyd und
0,1160 g Wasser.

II. 0,2044 g Substanz gaben 20,3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 757 mm Barometerstand.

	Gefunden : I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:
C	69,47	—	69,41 %
H	6,06	—	5,78 %
N	—	11,37	11,57 %

Wie aus der Analyse ersichtlich, ist die Verbindung dadurch entstanden, dass das Bromatom des o-Oxydiphenylbromessigsäurelactons gegen eine Aminogruppe ausgetauscht worden ist und die Elemente eines Molecüls Ammoniak addiert worden sind. Die Reaktion ist also nach folgender Gleichung verlaufen :



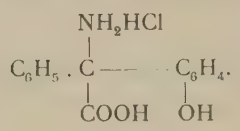
In der neuen Verbindung liegt das o-Oxydi-

phenylglycocollamid vor. Auch hier wird, wie bei dem vorerwähnten Amid, das addierte Ammoniak durch Erhitzen quantitativ abgespalten, während die Aminogruppe unverändert bleibt. Zur Ausführung dieses Versuches wurden 0,9920 g Substanz in einem Fraktionierkölbchen bis auf 170° erhitzt; die Ammoniakabspaltung begann bei 150° unter Aufschäumen der Substanz. Das entweichende Ammoniak wurde in 10 ccm N.-Schwefelsäure absorbiert. Zum Zurücktitrieren derselben wurden 6,2 ccm N.-Kalilauge verbraucht.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$:
NH_3	7,01	7,02 %

Auch hier ist also Ammoniak quantitativ abgespalten worden; als Rückstand hinterblieb ein fester Körper, welcher sich leider allen Versuchen, ihn zu reinigen, widersetzte. Er war weder löslich in Wasser, noch in Alkohol, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Aceton, Eisessig und Benzoësäureäthylester; nur in warmer verdünnter Natronlauge löste er sich. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel wieder ein weisser Niederschlag aus, dessen nähere qualitative und quantitative Untersuchung über seine Natur leider keinen Aufschluss gab, weshalb ich darauf verzichte, diese Versuche hier eingehend zu besprechen.

Salzsaures Salz der o-Oxydiphenylaminoessigsäure (o-Oxydiphenylglycocollchlorhydrat),



Da es auf die eben beschriebene Weise nicht gelungen war, den Körper, der sich aus dem o-Oxydiphenylglycocollamid nach Abspaltung des Ammoniaks gebildet hatte, näher zu charakterisieren, wurde versucht, die chemische Natur jenes Amids auf anderem Wege sicher zu stellen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Verseifungsversuch ausgeführt, der, wie gleich bemerkt sei, erfolgreich war, im Gegensatz zu dem Verseifungsversuche beim o-Oxydiphenylessigsäureamid (Seite 25). Es wurde 1 g o-Oxydiphenylglycocollamid in gewöhnlicher Salzsäure gelöst. Nach kurzem Kochen schied sich ein krystallinischer Körper von schwach rötlicher Farbe aus, welcher, wie die qualitative Prüfung ergab, Chlor und Stickstoff enthielt. Die neue Verbindung war leicht löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroïn. Einen scharfen Schmelzpunkt zeigte sie nicht. Beim Erhitzen erweichte die Substanz bei 170°, wurde dann gelb, braun und war zwischen 275 und 278° geschmolzen. Zur Reinigung für die Analyse wurde der

Körper in Wasser gelöst, mit rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,19) gefällt und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Wie sich bei den Kohlenwasserstoffbestimmungen zeigte, ist der Körper ganz ausserordentlich schwer verbrennbar; im Rohr hinterbleibt anscheinend stets Kohle. Selbst mit Bleichromat unter Zusatz von $^1/_{10}$ seines Gewichtes an Kaliumbichromat konnten für den Gehalt an Kohlenstoff keine richtigen Zahlen erhalten werden, wenn auch höhere Werte, als bei der Verbrennung mit Kupferoxyd oder Bleichromat allein.

I. 0,5697 g Substanz gaben nach Carius 0,2924 g Silberchlorid.

II. 0,1925 g Substanz gaben 8,5 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 764,4 mm Barometerstand.

III. 0,2369 g Substanz gaben 0,5077 g Kohlendioxyd und 0,1170 g Wasser.

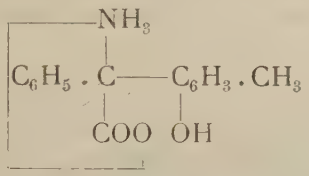
	Gefunden: I.	II.	III.	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3NCl$:
Cl	12,66	—	—	12,60 %
N	—	5,06	—	5,01 %
C	—	—	58,46[1]	60,13 %
H	—	—	5,48	5,01 %

Wie sich aus den Analysen ergiebt, ist die neue

[1] Mit Kupferoxyd wurden nur 57,80 % C, mit Bleichromat allein nur 57,93 % C erhalten.

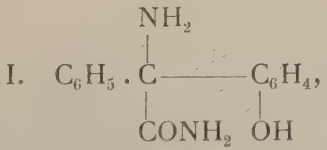
Verbindung dadurch entstanden, dass sich 1 Molecül Salzsäure und 1 Molecül Wasser an das o-Oxydiphenylglycocollamid addiert und sich zugleich 1 Molecül Ammoniak abgespalten hat. Es hat sich also vermutlich das salzsaure Salz des o-Oxydiphenylglycocolls gebildet, indem das o-Oxydiphenylglycocollamid unter dem Einfluss der Salzsäure verseift worden ist. Man hätte erwarten können, dass sich aus dem o-Oxydiphenylglycocollamid das Lacton bilden würde, besonders nach den Beobachtungen bei den bereits besprochenen Amiden, bei denen man durch Abspaltung des Ammoniaks stets zum Lacton gelangt war. Es ist dies jedoch nicht der Fall, sondern es hat sich das salzsaure Salz der o-Oxydiphenylaminoessigsäure gebildet. Im Verlauf dieser Arbeit soll noch das freie o-Oxydiphenylglycocoll besprochen werden, welches durch Abspaltung der Salzsäure aus dem obigen Salze mit der genau berechneten Menge Soda erhalten wurde. Die so gewonnene Aminosäure gab dann bei der Analyse scharf stimmende Zahlen, so dass über die Natur des salzsauren Salzes, aus dem sie dargestellt wurde, kein Zweifel bestehen kann. Bei einer analogen Verbindung, dem Phenyl-p-Kresylglycocollchlorhydrat, von dem später die Rede sein wird, zeigte sich die gleiche Erscheinung; hier spaltete sich die Salzsäure schon beim Liegen im Exsiccator ab, wobei die freie Phenyl-p-Kresylaminosäure zurückblieb. Die grosse Unbeständigkeit dieser Verbindung lässt sich bei dem salzsauren Salz der Aminosäure leicht erklären durch die Annahme, dass der

Körper grosse Neigung besitzt, in eine ringförmige Bindung von der Formel

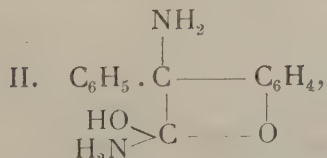


überzugehen, wie sie analog bei dem freien Glycocoll[1] mit grosser Wahrscheinlichkeit bereits angenommen wird, eine innere Salzbildung, die bei dem entsprechenden Aminolacton nicht möglich wäre.

Die hier erwiesene Möglichkeit, Ammoniakadditionsprodukte von (aminierten) Lactonen durch Verseifung mit Mineralsäuren in die zugehörigen Säuren überzuführen, lässt die Constitution dieser Additionsprodukte als gesichert erscheinen. Diese Reaktion berechtigt uns, die in Rede stehenden Verbindungen als Amide,



nicht als aldehydammoniak-artige Substanzen,



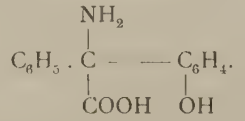
[1] Erlenmeyer, Ann. **176**, 349.

aufzufassen, ein Schluss, der sich wohl auch auf die im Anfang dieser Arbeit besprochenen Ammoniakadditionsprodukte aus einfachen Lactonen übertragen lässt.

Wären die Verbindungen dem Aldehydammoniak analog constituiert, so könnte man mit Salzsäure wohl das Ammoniak abspalten, müsste jedoch stets zu einem salzsauren Salz des o-Oxydiphenylaminoessigsäurelactons gelangen.

Die γ-Lactone sind also durch Ammoniak unter Bildung der zugehörigen Säureamide aufgespalten worden.

o-Oxydiphenylaminoessigsäure (o-Oxydiphenylglycocoll),



Wie bereits erwähnt, wurde das o-Oxydiphenylglycocoll durch Abspaltung der Salzsäure aus dem o-Oxydiphenylglycocollchlorhydrat erhalten. Hierzu wurden 1,4 g des salzsauren Salzes mit der genau berechneten Menge Soda ($^1/_2$ [$Na_2 CO_3$ + 10 aq.] = 0,7618 g) im Scheidetrichter unter Zusatz von etwas Wasser geschüttelt. Die Reaktion erfolgte sofort unter Entwicklung von Kohlendioxyd, wobei der anfangs schwere, krystallinische Körper in einen weissen, flockigen Niederschlag überging. Derselbe erwies sich als leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in

heissem Wasser und fast unlöslich in heissem Benzol. Er löste sich leicht in verdünnter Salzsäure und kalter verdünnter Sodalösung. Die Ausbeute betrug 1 g, also etwa 86 % der von der Theorie verlangten Menge. Aus Alkohol krystallisierten in geringer Menge Nadeln, welche stark hygroskopisch waren und zwischen 210 und 215° schmolzen. Die Krystallisation aus Alkohol konnte nur sehr schwer bewirkt werden, weshalb die Substanz zur zweiten Analyse nur mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorwasserstoffreaktion ausgewaschen wurde.

Die Analysen der bei 120° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate :

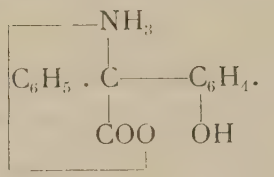
I. 0,1870 g Substanz gaben
0,4714 g Kohlendioxyd und
0,0980 g Wasser.
(Aus Alkohol umkrystallisiert).

II. 0,1972 g Substanz gaben
0,4968 g Kohlendioxyd und
0,1016 g Wasser.
(Nicht umkrystallisiert).

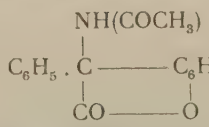
	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{14}H_{13}NO_3$:
C	68,66	68,71	69,13 %
H	5,81	5,72	5,35 %

Was die Constitution des Körpers anbetrifft, so geht diese aus seiner Bildungsweise aus dem o-Oxydiphenylglycocollchlorhydrat hervor. Wie bereits für

den homologen Körper, das Phenyl-p-Kresylglycocoll, angegeben, kann man auch hier die Bildung eines inneren Salzes annehmen, dem die Formel zukäme :



o-Oxydiphenylacetaminoessigsäurelacton,



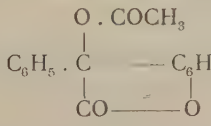
Um zu dem Acetylderivat des o-Oxydiphenylglycocolls zu gelangen, wurde das salzsaure Salz desselben mit wasserfreiem Natriumacetat und wenig Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht. Nach Zusatz von etwas Wasser und einigem Stehen in der Kälte krystallisierte ein fester Körper aus. Derselbe erwies sich als löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Benzol, verdünnter Salzsäure und heisser verdünnter Sodalösung. In Kalilauge war er erst beim Kochen löslich. Die Ausbeute betrug 80 % der theoretisch möglichen Menge. Aus Alkohol umkrystallisiert, schieden sich feine, glänzende Nadeln aus, welche bei 225-228° unter Zersetzung schmolzen. Die im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz ergab folgende Zahlen :

0,2126 g Substsnz gaben 10,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 711 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{13}O_3N$:
N 5,19	5,24 %

Wie das Verhalten des Körpers und auch die bei der analogen Verbindung, dem Phenyl-p-Kresylacetaminoessigsäurelacton erhaltenen Analysenzahlen ergeben, hat sich hier während der Acetylierung der Aminogruppe unter dem wasserentziehenden Einfluss des Essigsäureanhydrids das Lacton gebildet.

Versuch zur Darstellung des o-Oxydiphenylacetoxyessigsäurelactons,



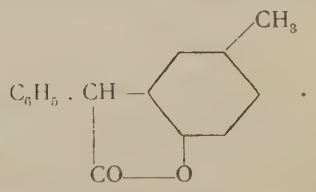
An dieser Stelle sei noch eines Versuches gedacht, welcher nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hat.

Um an Stelle des Bromatoms in dem o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton den Essigsäurerest CH_3COO — einzuführen, wurde die Substanz mit 1 ½ Molecülen entwässertem Natriumacetat und etwas Eisessig einige Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach längerem Stehen schied sich auch aus dem

filtrierten Reaktionsgemisch ein voluminöser Körper aus, welchen in analysenreinen Zustand zu bringen aber nicht gelang.

Condensation von Mandelsäure mit p-Kresol.

Phenyl-p-Kresylessigsäurelacton,

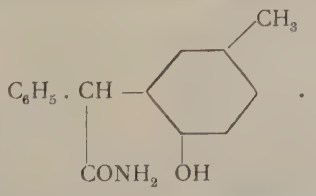


Die Condensation von Mandelsäure mit p-Kresol wurde nach den Angaben von Bistrzycki und Flatau (Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 990.) in analoger Weise durchgeführt, wie die im Anfang dieser Arbeit (Seite 17) ausführlich geschilderte Condensation mit Phenol und eine Ausbeute von 50 % der theoretischen Menge erzielt.

Sehr interessant war die Untersuchung, ob etwa neben dem gebildeten Phenyl-p-Kresylessigsäurelacton Verbindungen entstanden wären, in denen die Carbinolgruppe der Mandelsäure in eine Metastellung zu dem Hydroxyl des p-Kresols eingreift, was allerdings nicht zu erwarten, jedoch nicht unmöglich war. Zu diesem Zwecke wurde die ölige Mutterlauge, welche bei der Darstellung des Phenyl-p-Kresylessigsäurelactons zurückgeblieben war, näher untersucht. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbad verjagt, der Rück-

stand in Aether gelöst und im Scheidetrichter mit Sodalösung geschüttelt. Die wässrige alkalische Lösung wurde von der ätherischen getrennt und letztere nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser eingedampft. Es hinterblieb ein ganz geringer Rückstand, aus welchem das unveränderte p-Kresol mit Wasserdampf überdestilliert wurde, während der nicht flüchtige Teil, aus Alkohol umkrystallisiert, an seinem Schmelzpunkt und seinen Löslichkeitsverhältnissen als reines Phenyl-p-Kresylessigsäurelacton erkannt wurde. Die wässrige Lösung wurde filtriert und, nach dem Ausfällen der unverändert gebliebenen Mandelsäure durch wenig Essigsäure, mit Salzsäure versetzt: Es entstand kein Niederschlag. Hätten sich Säuren gebildet, in denen die Carbinolgruppe der Mandelsäure in die Metastellung zum Kresolhydroxyl eingegriffen hätte, so wären jene durch Salzsäure gefällt worden. Da aber kein Niederschlag entstand, so ist der Beweis geliefert, dass die Carbinolgruppe nur die in Orthostellung zum Hydroxyl eingetreten ist.

Phenyl-p-Kresylessigsäureamid,



Wie bei dem o-Oxydiphenylessigsäureamid (Seite 22), wurde auch hier eine Aufspaltung des

Lactons durch Ammoniak ausgeführt, welche analog verlief.

Das aus etwa 60° warmem Alkohol unter Zusatz einer geringen Menge warmen Wassers erhaltene Produkt krystallisierte in glänzenden, sternförmig gruppierten Prismen vom Schmelzpunkte 139-140°.

Der Körper, welcher in sehr guter Ausbeute erhalten wurde, ist leicht löslich in Alkohol und kaltem Eisessig, schwerer in siedendem Wasser, Benzol und verdünnten Alkalien, unlöslich in kalten, verdünnten Säuren. Die leichte Abspaltbarkeit des Ammoniaks konnte auch hier beobachtet werden, und es gelang nur unter Zuhülfenahme einer langen Schicht pulverigen Kupferoxyds und bei sehr vorsichtiger Regulierung der Verbrennung, richtige Zahlen zu erhalten. Im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet, ergab die Substanz folgende Analysenzahlen:

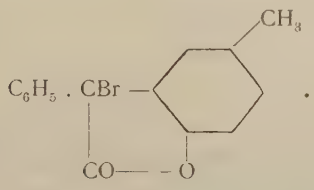
I. 0,2931 g Substanz gaben
0,8023 g Kohlendioxyd und
0,1684 g Wasser.

II. 0,1846 g Substanz gaben 10,65 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° und 694,5 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{15}NO_2$:
C	74,67	—	74,69 %
H	6,38	—	6,22 %
N	—	6,09	5,80 %

Durch rauchende Salzsäure wird auch hier wieder das Lacton zurückgebildet.

Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton,



Das bereits von Bistrzycki und Flatau erwähnte Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton wurde nun in betreff der Beweglichkeit seines Bromatoms untersucht. Das auf die im Anfang dieser Arbeit (Seite 30) angegebene Weise erhaltene Produkt wurde in Benzol gelöst und die Lösung unter Ligroïnzusatz im Vacuum langsam verdunsten gelassen. Auf diese Weise gelang es, in fast quantitativer Ausbeute gut ausgebildete, grosse Krystalle zu erhalten, welche einer näheren, krystallographischen Untersuchung unterworfen wurden. Die Analyse ergab folgende Zahlen :

0,2096 g Substanz gaben
0,1297 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{11}O_2Br$:
Br 26,31	26,40 %

Krystallographische Untersuchung.

Die Krystalle gehören dem monoklinen System an. Ihr äusserer Habitus ist tafelförmig nach {100}.

Die Formen, welche an ihnen auftreten sind :

{100} ∞ P̄ ∞, {110} ∞ P, {111} — P, {011} ∞ P̄ ∞,
{102} $\frac{1}{2}$ P̄ ∞.

Die Krystalle sind oft scheinbar sehr gut ausgebildet, doch bemerkt man bei genauerer Betrachtung der Flächen, dass dieselben meist uneben (gekrümmt) sind, deshalb verwaschene und wiederholte Reflexe geben. Die erhaltenen Werte schwanken daher zum Teil zwischen ziemlich weiten Grenzen. Dies ist auch zu berücksichtigen beim Vergleich der berechneten mit den gemessenen Winkeln (s. unten).

Gemessene Winkel :

(011) : (0$\bar{1}$1) = 128°37′, 129°4′, 129°7′
(011) : (100) = 87°59 $\frac{1}{2}$′, 88°11′
(110) : ($\bar{1}$10) = 56°42′, 57°18′ (Mittel 57°0′)
(111) : (110) = 22°3′, 22°3′, 22°13′
(111) : (1$\bar{1}$1) = 72°3′, 73°4′, 73°39′, 75°37′
(111) : (011) = 25°23 $\frac{1}{2}$′
(100) : (10$\bar{2}$) = 63°5′, 63°16 $\frac{1}{2}$′, 63°33 $\frac{1}{2}$′
(111) : (100) = 62°32′, 62°36 $\frac{1}{2}$′.

Als relativ beste Fundamentalwinkel (resp. Mittelwerte) wurden gewählt (011) : (100) = 88°11′
(011) : (0$\bar{1}$1) = 129°4′
(110) : ($\bar{1}$10) = 57°0′.

Daraus berechnet sich das Achsenverhältnis :

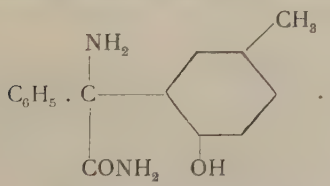
$a : b : c = 1{,}8482 : 1 : 2{,}1060$; $\beta = 85°13'$.

Aus diesem Achsenverhältnis wurden dann berechnet :

$(111) : (1\bar{1}1) = 73°52'$
$(111) : (100) = 62°14'$
$(111) : (110) = 22°22'$
$(100) : (10\bar{2}) = 64°0'$.

Zwillingsbildung nach (100) ist häufig. Auf dem Orthopinakoïd beobachtet man Auslöschung nach den Kanten (100) : (110), auf Schliffen nach dem Klinopinakoïd schiefe Auslöschung, und zwar bildet die eine Auslöschungsrichtung mit der Vertikalachse c im spitzen Winkel β einen Winkel von 14°30'.

Phenyl-p-Kresylaminoessigsäureamid
(Phenyl-p-Kresylglycocollamid),



In gleicher Weise wie das o-Oxydiphenylaminoessigsäureamid (Seite 31) wurde das Phenyl-p-Kresylaminoessigsäureamid dargestellt. Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton trat hier nicht so schnell ein, sondern erst nach einigen Tagen und nach wiederholtem Schüt-

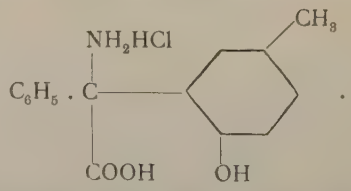
teln. Die neue Verbindung setzte sich als gelblicher, körniger Niederschlag ab, welcher leicht löslich war in Alkohol, schwerer in Benzol und unlöslich in heissem Wasser und heissem Ligroïn. In verdünnter Salzsäure löste er sich leicht, ebenso in verdünnter Kalilauge. Die Ausbeute war weniger gut, wie bei dem analogen o-Oxydiphenylaminoessigsäureamid und betrug nur etwa 30 % der theoretisch möglichen Menge. Aus Benzol krystallisierte der Körper als weisses Pulver, aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser in glänzenden, sternförmigen Krystallen, welche bei 146-148° schmolzen.

Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,2020 g Substanz gaben 19,9 ccm feuchten Stickstoff bei 21,5° und 760,9 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$:
N	11,25	10,94 %

Salzsaures Salz der Phenyl-p-Kresylaminoessigsäure (Phenyl-p-Kresylglycocollchlorhydrat),



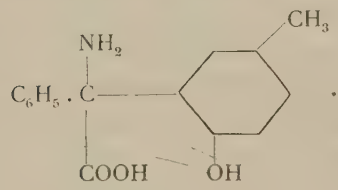
Das salzsaure Salz der Phenyl-p-Kresylaminoessigsäure bildete sich nicht so leicht, wie dasjenige

der o-Oxydiphenylaminoessigsäure. Während letzteres bereits beim Kochen des o-Oxydiphenylaminoessigsäureamids mit gewöhnlicher Salzsäure ausfiel, schied sich jenes erst nach längerem Stehen in der Kälte aus. Man verfuhr am besten so, dass man zunächst mit wenig gewöhnlicher Salzsäure kochte, erkalten liess und dann unter Zusatz von etwas Salzsäure nochmals aufkochte. Beim Erkalten schied sich nun der Körper in glänzenden Nadeln aus, welche jedoch schon bei einigem Stehen über Schwefelsäure die Salzsäure abspalteten und dabei in ein weisses Pulver zerfielen. Da die Verbindung sich beim Erwärmen mit Wasser ebenfalls unter Salzsäureabspaltung zersetzte und ein in Wasser unlöslicher Körper hinterblieb, so musste darauf verzichtet werden, sie durch Umkrystallisation zu reinigen. Das salzsaure Salz wurde von der Salzsäure abfiltriert und an der Luft während 2-3 Stunden auf Fliesspapier getrocknet. Die Analyse, ausgeführt durch Lösen des Salzes in salpetersäure-haltigem Wasser und Zuzatz einer Lösung von Silbernitrat ergab folgende Resultate :

0,3154 g Substanz gaben
0,1604 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2Cl$:
Cl 12,44	12,68 %

Phenyl-p-Kresylaminoessigsäure
(Phenyl-p-Kresylglycocoll),



Der Körper, welcher sich beim Liegen des salzsauren Salzes der Phenyl-p-Kresylaminoessigsäure über Schwefelsäure gebildet hatte, wurde, da er noch Spuren von Salzsäure enthielt, mit Wasser gekocht und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Die neue Verbindung erwies sich als sehr wenig löslich in heissem absoluten Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in verdünntem Alkohol, Benzol, Ligroïn, Chloroform, Aceton und Aether. In verdünnter Salzsäure und verdünnter Sodalösung war der Körper jedoch löslich, ebenso in verdünnter Kalilauge, aus welcher er auf Zusatz von Essigsäure wieder ausfällt. Wegen der geringen Löslichkeit der Substanz wurde darauf verzichtet, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen. Nach mehrtägigem Trocknen im Vacuum und während dreier Stunden bei 110° wurde constantes Gewicht erzielt. Der Körper erwies sich als sehr hygroskopisch. Er schmilzt bei 190-192° zu einer klaren, braunen Flüssigkeit.

Die Analyse ergab folgende Zahlen :

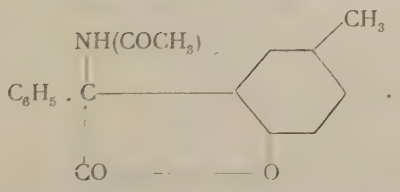
I. 0,2203 g Substanz gaben

0,5647 g Kohlendioxyd und
0,1246 g Wasser.

II. 0,2261 g Substanz gaben 12,4 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 685,5 mm Barometerstand.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_3$:
C	69,90	—	70,03 %
H	6,27	—	5,84 %
N	—	5,67	5,45 %

Phenyl-p-Kresylacetaminoessigsäurelacton,



Das Phenyl-p-Kresylacetaminoessigsäurelacton wurde auf gleiche Weise dargestellt, wie das o-Oxydiphenylacetaminoessigsäurelacton (Seite 40). 1 g des salzsauren Salzes der Phenyl-p-Kresylaminoessigsäure lieferte mit überschüssigem Natriumacetat und wenig Essigsäureanhydrid 0,8 g des Lactons, eine Ausbeute, welche 84 % der theoretischen Menge entspricht. Die neue Verbindung erwies sich als löslich in Alkohol, heissem Wasser und Benzol, sowie in kochender verdünnter Kalilauge, unlöslich in verdünnter Sodalösung. Aus Alkohol umkrystallisiert, schied sie sich

in feinen, glänzenden Nadeln aus, welche bei 214-216° schmolzen. Die Substanz war sehr hygroskopisch; nach 4-stündigem Trocknen bei 120° wurde jedoch constantes Gewicht erzielt.

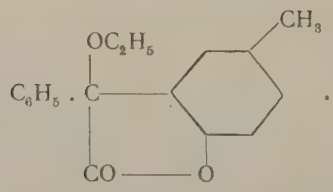
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1845 g Substanz gaben
0,4890 g Kohlendioxyd und
0,0937 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_3$:
C	72,30	72,59 %
H	5,64	5,33 %

Die Substanz erwies sich als sehr schwer verbrennbar, weshalb sie mit viel Bleichromat verrieben werden musste.

Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäurelacton,



5 g Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton wurden mit 15 g 60-(gewichts-)procentigem Alkohol ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Es spaltete sich Bromwasserstoff ab, und aus der kalten alkoholischen Lösung schied sich die neue Verbindung, welche frei

von Brom war, in glänzenden Prismen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der Körper rein weiss erhalten und zeigte den Schmelzpunkt 122°. Die Ausbeute betrug 70 % der theoretisch möglichen Menge. Ein Versuch, die Verbindung durch Kochen mit absolutem oder 93-procentigem Alkohol herzustellen, ergab eine weniger gute Ausbeute. In 30-procentigem Alkohol löste sich das Phenyl-p-Kresylbromessigsäurelacton überhaupt nicht, sondern ging beim Kochen in eine ölige Masse über, welche nicht in festen Zustand gebracht werden konnte.

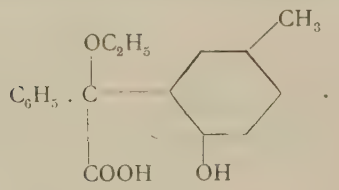
Die Analyse des im Vacuum getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen :

0,1996 g Substanz gaben
0,5552 g Kohlendioxyd und
0,1157 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:
C	75,90	76,12 %
H	6,43	5,97 %

Die Substanz erwies sich als sehr schwer verbrennlich und musste mit viel Bleichromat vermischt werden, wodurch das bei der Analyse gefundene Plus an Wasserstoff erklärt wird.

Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäure,



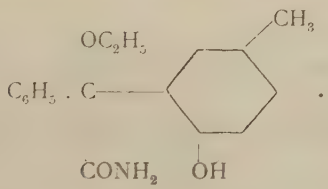
Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäure wurde als Kaliumsalz aus ihrem Lacton erhalten, indem dieses kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben und die Säure mit Salzsäure aus der abgekühlten Lösung gefällt. Der noch harzige Niederschlag wurde mit Sodalösung, in der er fast vollständig löslich war, etwas erwärmt und die Lösung bis zur schwach sauren Reaktion mit 50-procentiger Essigsäure versetzt. Hierbei schieden sich in geringer Menge harzige Bestandteile aus, von denen abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat wurde nun die Säure mit verdünnter Salzsäure unter Abkühlen ausgefällt und aus siedendem Benzol unter Ligroïnzusatz umkrystallisiert. Sie krystallisierte in feinen Nadeln vom Schmelzpunkte 131-134°.

Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

0,1771 g Substanz gaben
0,4473 g Kohlendioxyd und
0,1134 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_4$:
C 68,83	69,17 %
H 7,11	6,78 %

Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäureamid,



Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäureamid wurde analog dem bereits besprochenen Phenyl-p-Kresylessigsäureamid (Seite 43) durch Einwirkung von concentriertem Ammoniak auf Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäurelacton dargestellt. Die Reaktion vollzog sich hier jedoch erst nach längerem Stehen und häufigem Umschütteln ; auch konnte der Körper nur sehr schwer in reinem Zustande erhalten werden. Aus Alkohol krystallisierte er erst, nachdem der grösste Teil des Alkohols verdunstet war, in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 103-105°.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat :

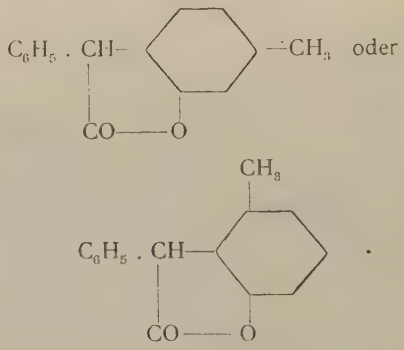
0,1335 g Substanz gaben 5,7 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° und 707,5 mm Barometerstand :

Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_3$:
N 4,57	4,91 %

Da die Analyse zu wenig Stickstoff ergab, kann man annehmen, dass die Einwirkung des Ammoniaks noch nicht beendet und aus dem Alkohol noch unverändertes Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäurelacton als geringe Beimengung zugleich mit dem Amid auskrystallisiert war.

Condensation von Mandelsäure mit m-Kresol.

Phenyl-m-Kresylessigsäurelacton,



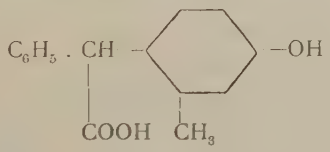
oder

.

Das von Bistrzycki und Flatau beschriebene Phenyl-m-Kresylessigsäurelacton wurde auf die beim o-Oxydiphenylessigsäurelacton (Seite 17) angegebene Weise dargestellt, jedoch genügten auf 1 Molecül Mandelsäure 1 ½ Molecüle m-Kresol. Die Ausbeute, welche früher 22 % betrug, konnte durch Anwendung des verbesserten Verfahrens[1] bis auf 30 % der theoretisch möglichen gesteigert werden.

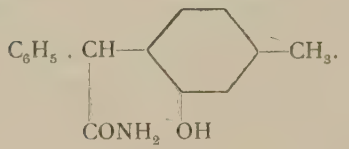
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 124.

Wie bei der Darstellung des o-Oxydiphenylessigsäurelactons bereits erwähnt, wurde die halbfeste Masse, welche sich beim Erhitzen des Phenols mit Mandelsäure und Schwefelsäure gebildet hatte, mit Sodalösung in geringem Ueberschusse digeriert, wobei das Lacton als unlöslicher, krystallinischer Niederschlag zurückbleibt, während die gleichzeitig entstandene p-Säure (Seite 19) in die wässrige alkalische Lösung ging. Dasselbe Verfahren wurde bei der Darstellung des Phenyl-m-Kresylessigsäurelactons angewendet und das gelöst gebliebene Lacton von der alkalischen, sodahaltigen Lösung abfiltriert. Auch hier enthält nach gefälligen Privatmitteilungen des Herrn von Tymieniecki die Sodalösung das Natriumsalz einer Säure, welche sich neben dem Lacton gebildet hatte, und welcher man als Analogon der p-Oxydiphenylessigsäure die Formel



zuschreiben muss.

Phenyl-m-Kresylessigsäureamid,



In analoger Weise, wie das o-Oxydiphenylessigsäurelacton wurde das Phenyl-m-Kresylessigsäurelacton durch Ammoniak aufgespalten. Die entstehende Verbindung war leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Aether und heissem Benzol, unlöslich in heissem Wasser und kalten verdünnten Säuren. In Eisessig löste sie sich dagegen leicht. Aus Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisiert, schied sich der Körper in kleinen, glänzenden Prismen aus, welche bei 163-166° unter Zersetzung schmolzen. Dieses Amid ist eine ebenso lose Verbindung, wie die bereits besprochenen und zeigt dieselbe Neigung, Ammoniak abzuspalten.

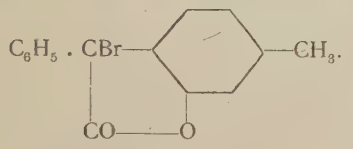
Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab folgende Analysenzahlen :

0,2039 g Substanz gaben 11,15 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° und 700,7 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{16}NO_2$:
N 5,85	5,80 %

Auch hier musste die Substanz mit einer langen Schicht pulverigen Kupferoxyds gemischt werden.

Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelacton,



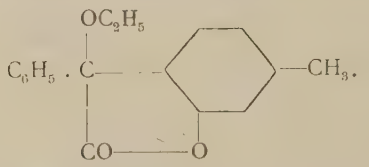
Das Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelacton wurde aus dem Phenyl-m-Kresylessigsäurelacton auf die bei dem o-Oxydiphenylbromessigsäurelacton (Seite 30) angegebene Art in guter Ausbeute erhalten. Die neue Verbindung erwies sich als löslich in kaltem Benzol und absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser, kaltem Ligroïn und verdünnten Säuren. Aus der Benzollösung, in welcher der Körper entstanden war, krystallisierte er in hellgelben, glänzenden Tafeln, welche bei 96-97° schmolzen. Dieselben zeigen im Polarisationsapparat schiefe Auslöschung, gehören also vermutlich dem monoklinen System an. Eine nähere Bestimmung, sowie Messung der Krystallwinkel konnte nicht ausgeführt werden, da die Krystalle zu schlecht ausgebildet waren.

Die Analyse der im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0,2855 g Substanz gaben
0,1792 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_{11}BrO_2$:
Br 26,52	26,40 %

Phenyl-m-Kresyläthoxyessigsäurelacton,



Das Phenyl-m-Kresyläthoxyessigsäurelacton wurde in derselben Weise wie das Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäurelacton (Seite 52) durch Kochen des Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelactons mit Alkohol am Rückflusskühler erhalten. Bei dieser Verbindung erwies sich jedoch der 93-procentige Alkohol als wirksamer wie der 70-procentige. Während bei Anwendung des letzteren ein harziger Rückstand hinterblieb, löste sich das Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelacton in 93-procentigem Alkohol sehr leicht; die gebildete Aethoxyverbindung schied sich beim Erkalten in glänzenden, kleinen Prismen aus, welche bei 91-93° schmolzen. Angewendet wurden 1,3 g Substanz und 3 g 93-procentiger Alkohol. An reinem Lacton wurden 0,45 g erhalten, eine Ausbeute, welche 35 % der theoretisch möglichen entspricht. Die Substanz wurde dreimal aus Alkohol umkrystallisiert und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Körper erwies sich als äusserst schwer verbrennbar. Während 2 Analysen mit Bleichromat stets 1,5 % Kohlenstoff zu wenig ergaben, führte erst eine Analyse mit Bleichromat unter Zusatz von $^1/_{10}$ seines Gewichtes an

Kaliumbichromat zu annähernd stimmenden Resultaten :

Die letztere Analyse ergab folgende Zahlen :

0,1907 g Substanz gaben
0,5293 g Kohlendioxyd und
0,1070 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$:
C	75,69	76,12 %
H	6,23	5,97 %

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

Es wurde festgestellt,

1. dass γ-Lactone der Phenolsäuren, in absolutem Alkohol gelöst, durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Ester der zugehörigen Säuren übergehen — abweichend von den bisher untersuchten Lactonen der Alkoholsäuren, welche auf diese Weise die chlorierten Säureester bilden oder nicht reagieren ;

2. dass γ-Lactone der Phenolsäuren, analog denen der Alkoholsäuren, Ammoniak addieren, und dass die dabei entstehenden Produkte Säureamide (nicht aldehydammoniakartige Verbindungen) sind ;

3. dass die γ-Lactone aliphatische und aromatische Amine zu addieren imstande sind ;

4. dass das Bromatom des o-Oxydiphenylessigsäurelactons und seiner Homologen gegen den Ammoniakrest NH_2 austauschbar ist ;

5. dass bei der Condensation von p-Kresol mit Mandelsäure die Carbinolgruppe der letzteren nicht in die Meta-Stellung zum Kresolhydroxyl eingreift, sondern ausschliesslich in die Ortho-Stellung.

An neuen Verbindungen wurden dargestellt:

1. o-Oxydiphenylessigsäureäthylester,
2. o-Oxydiphenylessigsäureamid,
3. o-Oxydiphenylmethylacetamid,
4. o-Oxydiphenylessigsäureanilid,
5. o-Oxydiphenylglycocollamid,
6. o-Oxydiphenylglycocollchlorhydrat,
7. o-Oxydiphenylglycocoll,
8. o-Oxydiphenylacetaminoessigsäurelacton,
9. Phenyl-p-Kresylessigsäureamid,
10. Phenyl-p-Kresylglycocollamid,
11. Phenyl-p-Kresylglycocollchlorhydrat,
12. Phenyl-p-Kresylglycocoll,
13. Phenyl-p-Kresylacetaminoessigsäurelacton,
14. Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäurelacton,
15. Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäure,
16. Phenyl-p-Kresyläthoxyessigsäureamid,
17. Phenyl-m-Kresylessigsäureamid,
18. Phenyl-m-Kresylbromessigsäurelacton,
19. Phenyl-m-Kresyläthoxyessigsäurelacton.

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommersemester 1896 im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin auf Veranlassung des damaligen Privatdocenten und Assistenten Herrn Dr. A. Bistrzycki begonnen und, nachdem derselbe die Leitung des I. chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg in der Schweiz übernommen hatte, dort im Wintersemester 1896/97 vollendet.

Es sei mir gestattet, dem Vorsteher des Laboratoriums zu Berlin, Herrn Professor Dr. C. Liebermann, für das mir erwiesene freundliche Interesse meinen besten Dank auszusprechen. Auch Herrn Assistenten H. Finkenbeiner danke ich für seine stets bereite Unterstützung. Ganz besonders bin ich Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki zu grossem Danke verpflichtet für seine liebenswürdige Anregung und das grosse Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Lebenslauf.

Am 28. Oktober 1871 wurde ich, Gustav Cramer, zu Düsseldorf, als Sohn des im Juni 1871 daselbst verstorbenen Fabrikanten Gustav Cramer und seiner Ehefrau Hedwig, geborenen Post, geboren. Ich gehöre der evangelischen Konfession an. Nachdem ich die Gymnasien zu Düsseldorf, Hagen i./W. und Neuwied am Rhein besucht hatte, absolvierte ich von Oktober 1891 an den einjährig-freiwilligen Militärdienst und widmete mich sodann dem Studium der Chemie, und zwar beschäftigte ich mich 3 Semester mit anorganischer Chemie im Institut des Geh. Hofrats Herrn Professor Dr. R. Fresenius (†) in Wiesbaden, sodann ein Jahr mit der Färberei-Technik im Laboratorium der « Gesellschaft für Baumwollindustrie, vormals L. und G. Cramer » in Hilden. Während des Sommersemesters 1897 arbeitete ich im organischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Krafft in Heidelberg und wurde darauf in die Kgl. Technische Hochschule zu Berlin aufgenommen, wo ich 2 Semester, unter der Leitung des Herrn Professor Dr. C. Liebermann arbeitete und Vorlesungen hörte. Vom November 1896 an setzte ich mein Studium noch 2 Semester lang an der Universität Freiburg in der Schweiz fort und bestand daselbst am 1. Juli 1897 die mündliche Doktorprüfung.

Ich hörte Vorlesungen oder besuchte praktische Uebungen bei den Herren

Borgmann (†), H. Fresenius, R. Fresenius (†), W. Fresenius in Wiesbaden,

Krafft in Heidelberg,

Bistrzycki, Dilthey, Liebermann, Täuber, Warburg, Witt in Berlin,

Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, v. Kowalski in Freiburg in der Schweiz.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus.